

# Polymer-Assisted Deposition of Thermochromic VO<sub>2</sub> Films Paper Title

Li-tao Kang<sup>1,2</sup>, Yan-feng Gao<sup>1</sup>, Hong-jie Luo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center of Industrial Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, SICCAS, Shanghai, China

<sup>2</sup>Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Email: yfgao@mail.sic.ac.cn

**Abstract:** This article describes a polymer-assisted deposition process for the preparation of thermochromic VO<sub>2</sub> films by using a VOCl<sub>2</sub> solution with poly (vinylpyrrolidone) (PVP). The analysis results reveal that VO<sub>2</sub> films with small particle size exhibit high visible transmittance and excellent solar transmittance regulating ability, which are comparable with the five-layered TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> films. Finally, the metal-insulator transition temperature of VO<sub>2</sub> film was reduced to 33 °C by W-doping. This process manifests a promise for the application of VO<sub>2</sub> films as energy-saving windows.

**Keywords:** vanadium dioxide; thermochromic properties; optical properties; Smart windows; W doping

## 聚合物辅助沉积热致变色二氧化钒(VO<sub>2</sub>)薄膜

康利涛<sup>1,2</sup>, 高彦峰<sup>1</sup>, 罗宏杰<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海硅酸盐研究所工业陶瓷中心, 上海, 中国, 200050

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京, 中国, 100049

Email: yfgao@mail.sic.ac.cn

**摘 要:** 以四价钒的无机盐和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料, 用聚合物辅助沉积法制备了热致变色二氧化钒(VO<sub>2</sub>)薄膜。实验结果表明, 当 VO<sub>2</sub> 薄膜中颗粒的粒径较小时, 薄膜可视光透过率高, 红外光调控能力强, 综合性能与结构优化后的 TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 五层膜相当。同时, 通过钨掺杂, 可将相变温度调控到约 33 °C, 该工艺方法制备的 VO<sub>2</sub> 薄膜作为建筑节能玻璃具有广阔应用前景。

**关键词:** 二氧化钒; 热致变色; 光学性能; 智能窗; 钨掺杂

### 1 引言

二氧化钒(VO<sub>2</sub>)是一种典型的强电子关联材料, 在 68 °C 发生可逆的一级绝缘体—金属相转变(单斜—四方相变), 引起光学和电学性能的剧烈变化(电阻率升高 3—5 个数量级, 中远红外光透光率下降约 60%)。相变会使 VO<sub>2</sub> 在四方相的 c 轴方向膨胀 1%, 而在 a 轴和 b 轴上分别缩小 0.6% 和 0.1%, 造成 0.3% 的体积膨胀<sup>[1]</sup>。对于大块的 VO<sub>2</sub> 单晶, 伴随相变的体积变化会造成较大的应力, 造成单晶破裂, 而 VO<sub>2</sub> 薄膜在保存良好的相变性能的前提下, 可以经历多次循环却不破裂<sup>[2]</sup>。因而廉价、高效的 VO<sub>2</sub> 薄膜制备方法是其走向应用的关键。

由钒—氧相图可知, 钒的氧化物众多, VO<sub>2</sub> 只在很

小的化学计量比内稳定存在, 因而制备纯相 VO<sub>2</sub> 薄膜甚为困难。近年来, VO<sub>2</sub> 薄膜的气相制备方法已被广泛研究(如溅射法<sup>[3-4]</sup>、PLD 法<sup>[5]</sup>、离子注入法<sup>[6]</sup>、CVD 法<sup>[7]</sup>), 但气相制备方法设备昂贵、操作复杂。相对而言, 液相制备方法具有成本低、易于掺杂、大面积成膜的优点。然而, 目前 VO<sub>2</sub> 薄膜的液相制备工艺还存在着较明显的问题, 如: sol-gel 法所用钒原料溶解性差, 老化时间长<sup>[8]</sup>; 而 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔融水法原料毒性大、熔融过程能耗高、容易出现杂相<sup>[9]</sup>。

四价钒的无机盐廉价易得、毒性小且溶解性好, 钒价态为四价与 VO<sub>2</sub> 相同, 是液相法制备热致变色 VO<sub>2</sub> 的理想备选原料。以四价钒的无机盐为原料, 通过合适的热处理工艺获得 VO<sub>2</sub> 粉体的工作已有报道<sup>[10-12]</sup>。但无机盐溶解后基本以水合离子的形态存在, 无溶胶凝胶转

化机制。因而,当溶剂挥发后溶质离子又会以无机盐的形式析出,难以形成均匀的前驱体薄膜。

本实验在无机盐溶液中添加可溶性的高分子聚合物,通过高分子聚合物交联成膜的作用,成功地制备了热致变色  $\text{VO}_2$  薄膜,并通过钨掺杂降低了  $\text{VO}_2$  的相变温度。

## 2 实验

实验所用药品有五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 盐酸胍 ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ ), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 及二水钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 均来自国药集团化学试剂有限公司。

首先将一定量的五氧化二钒分散于去离子水中,在加热搅拌的情况下向其中交替滴加盐酸和盐酸胍,制得二氯氧钒水溶液<sup>[10]</sup>,将其浓度调节到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最后加入 6 wt %PVP 制得前驱液。对于掺杂的二氧化钒,可在二氯氧钒水溶液中缓慢滴加适量的二水合钨酸钠溶液,再向上述溶液中滴加氨水将 pH 值调节到 6—7,将所得的泥浆状悬浮液离心分离,沉淀用去离子水清洗数次后重新分散于去离子水中,在搅拌条件下滴入盐酸得到蓝绿色透明溶液 ( $\text{pH}=2$ ),再将二氯氧钒的浓度调节到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,加入 6 wt %PVP 可得含钨的前驱液。

前驱液采用旋涂法低速(400r/min) 旋转 6s ,高速 (3000r/min) 旋转 30s 镀膜。所得凝胶膜在  $60^\circ\text{C}$  烘箱内烘烤 10min, 后在氮气条件下高于  $400^\circ\text{C}$  热处理即可得到热致变色的  $\text{VO}_2$  薄膜。

采用场发射扫描电镜 (FESEM, JSM-6700F, JEOL) 表征薄膜的表面形貌,采用分光光度计 (U-4100, Hitachi) 表征薄膜的光学性能。采用 X 射线衍射 (XRD, Model D/Max 2550V, Rigaku) 确定薄膜的晶相,采用拉曼光谱仪 (Renishaw inVia, Renishaw) 表征样品的拉曼频移

## 3 结果与讨论

聚合物辅助沉积法以金属的无机盐溶液和可溶性高分子聚合物为主要原料,通过适当的溶液化学设计,使金属离子和高分子聚合物的官能团之间发生弱化学作用以促进交联成膜<sup>[13]</sup>。金属离子与官能团之间的相互作用可以避免凝胶膜干燥过程中无机盐析出,从而保证金属离子在前驱体凝胶膜中的分布均匀,提高成膜质量。

对于二氯氧钒/PVP 的溶液体系,成膜机制可简述如下<sup>[14]</sup>: 前驱液中 PVP 存在共振结构,使吡咯环上内酰胺基的氮原子带正电,而氧原子带负电<sup>[15]</sup>; PVP 分

子之间通过带电离子相互作用,而内酰胺基上带负电的氧原子与溶液中的水合  $\text{VO}^{2+}$  离子发生静电作用;在旋涂成膜时,溶剂挥发,前驱液体积缩小, PVP 分子之间及 PVP 分子与金属离子之间的距离缩短, PVP 分子链缠绕加剧,内酰胺基之间及内酰胺基与水合  $\text{VO}^{2+}$  的作用力变强,前驱体形成均匀交联的有机无机复合薄膜,后经适当的热处理即可获得热致变色的  $\text{VO}_2$  薄膜。

图 1 为采用聚合物辅助沉积法  $600^\circ\text{C}$ , 20min 热处理后所得的  $\text{VO}_2$  薄膜 a 的 XRD 和 Raman 光谱图。从图 1a 可以看出, XRD 图谱仅含有单斜  $\text{VO}_2$  相 (011)、(022) 晶面的衍射峰和石英玻璃在  $2\theta = 10\text{--}40^\circ$  处的馒头峰,说明薄膜为 (011) 择优取向的  $\text{VO}_2$  (JCPDS 卡片号: 72-0514,  $P2_1/c$ ,  $a = 0.5743 \text{ nm}$ ,  $b = 0.4517 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5375 \text{ nm}$ , and  $\beta = 122.61^\circ$ ), 没有发现杂相峰。

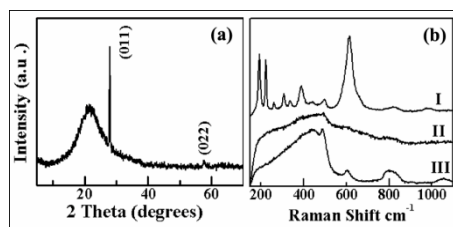


Figure 1. A XRD pattern of the  $\text{VO}_2$  film A (a) and Raman spectra (b) of the  $\text{VO}_2$  film A (curves I and II) as well as the fused silica substrate (curve III) with output power of 1 (curves I) and 20 mW (curves II and III), respectively.

图 1. (a)  $\text{VO}_2$  薄膜 a 的 XRD 图谱, (b)  $\text{VO}_2$  薄膜 a (曲线 I, II) 和石英玻璃 (曲线 III) 在 1mW (曲线 I) 和 20mW (曲线 II, III) 输出功率下的 Raman 光谱图

薄膜 a 的拉曼图谱佐证了 XRD 的测试结果。从图 1b 曲线 I 可以看出, 薄膜在室温下的拉曼频移峰分别在  $192$ 、 $222$ 、 $261$ 、 $308$ 、 $337$ 、 $391$ 、 $440$ 、 $497$ 、 $615$  和  $816 \text{ cm}^{-1}$ , 与文献报道的单斜  $\text{VO}_2$  的拉曼频移峰相符<sup>[16]</sup>。同时, 随拉曼光谱仪激光源输出功率的增加, 单斜  $\text{VO}_2$  的拉曼频移峰强度渐渐减小, 到 20mW 时所有的拉曼频移峰消失 (图 1b, 曲线 II)。这是因为大的激光输出功率会加热测量部位, 引发  $\text{VO}_2$  的金属—绝缘体相转变, 而相变后的四方相  $\text{VO}_2$  没有明锐的位曼峰<sup>[16]</sup>。由于相变前后  $\text{VO}_2$  薄膜的拉曼图谱中没有发现有杂质的拉曼峰, 如  $700 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{V}_2\text{O}_5$  的拉曼频移峰或  $1320$ 、 $11591 \text{ cm}^{-1}$  处碳的拉曼频移峰, 说明薄膜是接近纯相的单斜/四方  $\text{VO}_2$ <sup>[14]</sup>。

由于凝胶膜为有机无机物复合前驱体, 热处理时

凝胶膜要完成有机物分解和无机物结晶两个过程。实验表明,氮气气氛下有机物的分解温度与  $\text{VO}_2$  的结晶温度相近<sup>[14]</sup>,所以改变热处理条件,不仅可以直接改变无机物的结晶过程,同时可以改变有机物分解速率,以实现薄膜形貌的有效控制<sup>[17]</sup>。图 2 中的  $\text{VO}_2$  薄膜分别经 500 °C, 60 min (图 2a, 薄膜 a) 和 600 °C, 20 min (图 2b, 薄膜 b) 热处理,最终厚度均在 102±2 nm 之间。从 SEM 照片可以看出薄膜 a 均匀性好,粒径约 30 nm,而薄膜 b 的颗粒相对孤立,平均粒径为 130 nm。

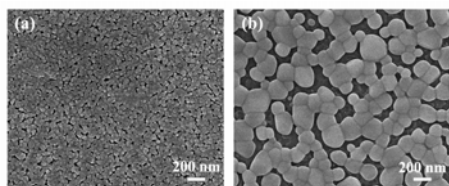


Figure 2. SEM images of the  $\text{VO}_2$  films A and B underwent annealing under nitrogen atmosphere for 60 min at 500 °C (a) and 20 min at 600 °C (b)

图 2.  $\text{VO}_2$  薄膜 a,b 的 SEM 照片,热处理条件: (a) 500 °C, 60 min, (b) 600 °C, 20 min

图 3 为薄膜 a,b 的透光率曲线和吸收率曲线。由透光率曲线可知,当温度从 30 °C 增加到 90 °C 时,  $\text{VO}_2$  发生绝缘体—金属相转变,导致薄膜近红外透光率剧烈下降。加热相变后薄膜 a、b 的红外光透光率相当,但薄膜 a 在可见光区的吸收边相对于薄膜 b 发生明显蓝移,透光率明显高于薄膜 b。而在 30 °C 时,薄膜 a 在 450—2000 nm 的波长范围内的透光率大于薄膜 b。因此,薄膜 a 不仅可见光透光率更高,而且相变前后对太阳光透射率的调控能力更强。两个薄膜光学性能的差别主要是吸收率不同引起的。如图 3 插图所示,在 30 °C 时薄膜 a、b 对于大于 1500 nm 的红外光吸收率基本相当,但当波长小于 1500 nm 时,薄膜 b 的吸收率要明显高于薄膜 a。两薄膜吸收率的差别可能是不同缺陷种类或浓度引起的能带结构变化的结果<sup>[18]</sup>,也可能是薄膜微结构不同引起的,具体的原因正在进一步的研究当中。

表 1 总结了薄膜 a、b 的基本光学性能,包括相变前后的可见光视觉透光率(可视光透光率)和太阳能直接透过率,计算公式如下:

$$T = \int \varphi(\lambda) T(\lambda) d\lambda / \int \varphi(\lambda) d\lambda$$

式中,  $T(\lambda)$  为薄膜在波长  $\lambda$  处的透光率。当  $T$  代表可

视光透光率时,  $\varphi(\lambda)$  取人眼对可见光的视觉敏感度函数;当  $T$  代表太阳能直接透过率时,  $\varphi(\lambda)$  取大气质量数为 1.5 的太阳光能量随波长的分布函数。

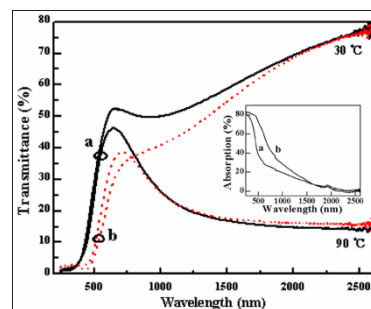


Figure 3. Optical transmittance spectra and absorption spectra (inset) of  $\text{VO}_2$  films A and B (a and b) on the fused silica substrates

图 3.  $\text{VO}_2$  薄膜 a, b 的透射率光谱图和吸收率光谱图(插图)

Table 1. Luminous and solar transmittance of sample a and b  
表 1.  $\text{VO}_2$  薄膜 a, b 的可视光视觉透光率和太阳能直接透过率

|      | 可视光透过率 (%) |       | 太阳能直接透过率 (%) |       |
|------|------------|-------|--------------|-------|
|      | 30 °C      | 90 °C | 30 °C        | 90 °C |
| 薄膜 a | 45         | 40    | 41           | 27    |
| 薄膜 b | 18         | 25    | 27           | 21    |

从表 1 中可以看出,薄膜 b 在相变前后的可视光积分透光率分别为 18 %和 25 %,高温相变后太阳能直接透过率下降 6 %,而薄膜 a 的可视光积分透光率为 45 %和 40 %,薄膜 a 在低温和高温下的可视光透光率比薄膜 b 分别提高了 150 %和 60 %。同时,薄膜 a 表现出更好的太阳能直接透过率调节能力(14 %,从 41 %到 27 %),其光学综合性能优于三层的  $\text{D}/\text{VO}_2/\text{D}$  膜( $\text{D}=\alpha\text{-Si}$  或  $\alpha\text{-SiO}_2$ )<sup>[19]</sup>,与结构优化的  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  五层膜相当(高低温太阳能直接透过率分别为 45 %和 42 %;太阳能直接透过率调节能力 12 %,从 52 %到 40 %)<sup>[20]</sup>。

$\text{VO}_2$  本征的相变温度在 67 °C,高于人类的宜居温度,因而在用作建筑节能玻璃时需将相变温度降低到室温附近。降低  $\text{VO}_2$  相变温度的方法有很多,如:掺杂<sup>[21]</sup>、工艺控制<sup>[4, 22]</sup>、真度条件热处理<sup>[23]</sup>、应力<sup>[24]</sup>或电子辐照/离子注入<sup>[23, 25]</sup>。在上述工艺中,以钨掺杂最为简单有效,降低相变温度的效率高达 25 °C/1 atom % W<sup>[7]</sup>。

本实验中聚合物辅助沉积法采用的前驱液为溶液状态,易于实现钒元素与掺杂元素的均匀混合,有利



于掺杂薄膜的制备。图4为钨掺杂的  $V_{0.98}W_{0.02}O_2$  薄膜在不同温度下的透光率曲线。从图中可以看出,当温度为 25 °C 时,掺杂薄膜的红外光透光率很高,表明  $V_{0.98}W_{0.02}O_2$  处于单斜相。而随着温度的不断升高,薄膜的红外光透光率不断下降,表明  $V_{0.98}W_{0.02}O_2$  膜处于金属-绝缘体相转变过程当中。当温度达到 45 °C 后,薄膜红外光透光率几乎不再变化,相变基本完成。这样的  $V_{0.98}W_{0.02}O_2$  薄膜在低温 ( $\leq 25$  °C) 环境中透过红外线,而在高温 ( $\geq 35$  °C) 环境中截止红外线,可以有效节调进入室里的太阳辐射能量,具有冬季保暖、夏季遮阳的功效,是下一代建筑节能玻璃的有力候选材料。

#### 4 结论

以四价钒的无机盐和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料,通过聚合物辅助沉积法成功地制备了热致变色的  $VO_2$  薄膜。实验得到的结构优化  $VO_2$  薄膜不仅具有较高的可视光透光率(40—45 %),同时表现出很好的太阳光透射率调控能力(14 %),其综合性能与结构优化后的  $TiO_2/VO_2/TiO_2/VO_2/TiO_2$  五层膜相当。该方法原料廉价、工艺简单,所得薄膜性能良好,具有很好的工业化前景。

#### References (参考文献)

- [1] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J.W.L. Yim, D.R. Khanal, D.F. Ogletree, J.C. Grossmanan, J. Wu, Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams[J], *Nature Nanotechnology*, 2009, 4 (11): 732-737.
- [2] J. Nag, R.F. Haglund, Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles[J], *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008, 20 (26): 264016.
- [3] M. Gurvitch, S. Luryi, A. Polyakov, A. Shabalov, M. Dudley, G. Wang, S. Ge, V. Yakovlev,  $VO_2$  films with strong semiconductor to metal phase transition prepared by the precursor oxidation process[J], *Journal of Applied Physics*, 2007, 102 (3): 033504.
- [4] S.H. Chen, H. Ma, J. Dai, X.J. Yi, Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature[J], *Applied Physics Letters*, 2007, 90 (10): 101117.
- [5] J. Narayan, V.M. Bhosle, Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide[J], *Journal of Applied Physics*, 2006, 100 (10): 103524.
- [6] R. Lopez, L.A. Boatner, T.E. Haynes, R.F. Haglund, L.C. Feldman, Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of  $VO_2$  precipitates formed in  $SiO_2$  by ion implantation[J], *Applied Physics Letters*, 2001, 79 (19): 3161-3163.
- [7] T.D. Manning, I.P. Parkin, M.E. Pemble, D. Sheel, D. Vernardou, Intelligent window coatings: Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide[J], *Chemistry of Materials*, 2004, 16 (4): 744-749.
- [8] M. Pan, H.M. Zhong, S.W. Wang, J. Liu, Z.F. Li, X.S. Chen, W. Lu, Properties of  $VO_2$  thin film prepared with precursor  $VO(acac)_2$ [J], *Journal of Crystal Growth*, 2004, 265 (1-2): 121-126.
- [9] N.Y. Yuan, J.H. Li, C.L. Lin, Valence reduction process from sol-gel  $V_2O_5$  to  $VO_2$  thin films[J], *Applied Surface Science*, 2002, 191 (1-4): 176-180.
- [10] C.M. Zheng, J.L. Zhang, G.B. Luo, J.Q. Ye, M.M. Wu, Preparation of vanadium dioxide powders by thermolysis of a precursor at low temperature[J], *Journal of Materials Science*, 2000, 35 (13): 3425-3429.
- [11] C.Z. Wu, J. Dai, X.D. Zhang, J.L. Yang, F. Qi, C. Gao, Y. Xie, Direct Confined-Space Combustion Forming Monoclinic Vanadium Dioxides[J], *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49 (1): 134-137.
- [12] S.A. Lawton, E.A. Theby, Synthesis of Vanadium-Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions[J], *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78 (1): 104-108.
- [13] A.K. Burrell, T.M. McCleskey, Q.X. Jia, Polymer assisted deposition[J], *Chemical Communications*, 2008, 11: 1271-1277.
- [14] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, A Novel Solution Process for the Synthesis of  $VO_2$  Thin Films with Excellent Thermochromic Properties[J], *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1 (10): 2211-2218.
- [15] M. Pattanaik, S.K. Bhaumik, Adsorption behaviour of polyvinyl pyrrolidone on oxide surfaces[J], *Materials Letters*, 2000, 44 (6): 352-360.
- [16] H.T. Kim, B.G. Chae, D.H. Youn, G. Kim, K.Y. Kang, S.J. Lee, K. Kim, Y.S. Lim, Raman study of electric-field-induced first-order metal-insulator transition in  $VO_2$ -based devices[J], *Applied Physics Letters*, 2005, 86 (24): 242101.
- [17] L. Kang, Y. Gao, Z. Zhang, J. Du, C. Cao, Z. Chen, H. Luo, Effects of Annealing Parameters on Optical Properties of Thermochromic  $VO_2$  Films Prepared in Aqueous Solution[J], *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (4): 1901-1911.
- [18] C.H. Chen, Z.Y. Fan, Changes in  $VO_2$  band structure induced by charge localization and surface segregation[J], *Applied Physics Letters*, 95 (2009): 1901-1911.
- [19] H. Kakiuchida, P. Jin, M. Tazawa, Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer[J], *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92 (10): 1279-1284.
- [20] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Thermochromic  $VO_2$ -based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation[J], *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 2009, 206 (9): 2155-2160.
- [21] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Mg doping of thermochromic  $VO_2$  films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature[J], *Applied Physics Letters*, 2009, 95 (3): 171909.
- [22] Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, C. Cao, L. Kang, H. Luo, Thermochromic  $VO_2$  Thin Films: Solution-Based Processing, Improved Optical Properties, and Lowered Phase Transformation Temperature[J], *Langmuir*, 2010, 26 (13): 10738-10744.
- [23] R.A. Aliev, V.N. Andreev, V.A. Klimov, V.M. Lebedev, S.E. Nikitin, E.I. Terukov, E.B. Shadrin, Effect of vacuum heat treatment on the metal-semiconductor phase transition in thin vanadium dioxide films[J], *Technical Physics*, 2005, 50 (6): 754-757.
- [24] Y. Muraoka, Z. Hiroi, Metal-insulator transition of  $VO_2$  thin films grown on  $TiO_2$  (001) and (110) substrates [J], *Applied Physics Letters*, 2002, 80 (4): 583-585.
- [25] E.M. Heckman, L.P. Gonzalez, S. Guha, J.O. Barnes, A. Carpenter, Electrical and optical switching properties of ion implanted  $VO_2$  thin films [J], *Thin Solid Films*, 2009, 518 (1): 265-268.